

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С-ЭТИЛ- И С-ПРОПИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЭНАНТОЛАКТАМОВ

А. В. Волохина, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина,
Я. Л. Гольдфарб

Полимеризация лактамов, имеющих заместители в цикле, изучалась в основном на примере семичленных ϵ -капролактамов и в меньшей степени — пятивалентных α -пирролидонов и шестичленных дикетопиразинов. Результаты большинства этих исследований суммированы в обзоре Холла [1]. Согласно полученным данным, любое замещение в кольце α -пирролидона или дикетопиразина полностью предотвращает полимеризацию этих циклов. Все изомерные α -, β -, γ -, δ - и ϵ -монометил- ϵ -капролактамы способны полимеризоваться [1—3], однако их склонность к полимеризации менее резко выражена, чем у незамещенного ϵ -капролактама. В то время как образующаяся в результате полимеризации ϵ -капролактама при 230° равновесная смесь содержит 95% полимера, смесь изомерных монометил- ϵ -капролактамов полимеризуется только на 85% [2], а диметил- ϵ -капролактамы не полимеризуются вовсе [1, 3]. Если заместители в кольце ϵ -капролактама содержат больше двух атомов углерода, то такой лактам также неспособен к полимеризации [1]. О возможности полимеризации N-метил- ϵ -капролактама в литературе существуют противоречивые мнения. По одним данным [4] это вещество может полимеризоваться, по другим [1, 2, 5, 6] этот факт не подтверждается.

Таким образом, исходя из рассмотренных работ, можно заключить, что при введении заместителей в кольцо лактама склонность этих циклов к полимеризации заметно уменьшается.

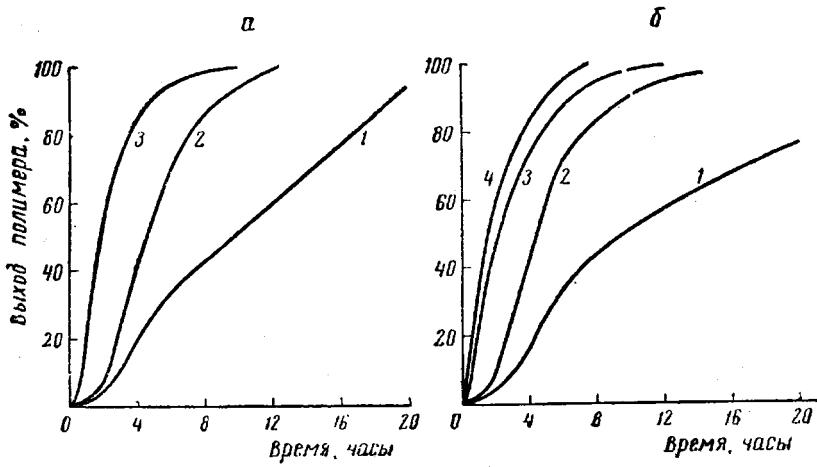
Что касается восьмичленных ζ -энантолактамов, то влияние заместителей на способность этих циклов к полимеризации исследовалось лишь на примере N-метил- ζ -энантолактама [5]. Было установлено, что этот лактам полимеризуется на 80%, в то время как незамещенный ζ -энантолактам полимеризуется нацело (при 260°). Полимеризация С-замещенных ζ -энантолактамов до настоящего времени не исследовалась.

Целью настоящей работы явилось изучение способности к полимеризации ζ -этил- ζ -энантолактама и ζ -n-пропил- ζ -энантолактама. Это исследование представляет значительный интерес как способ установления влияния боковых заместителей у С-атомов ζ -энантолактама на склонность этого цикла к полимеризации.

Сравнение кинетических кривых процесса полимеризации ζ -этил- ζ -энантолактама и ζ -n-пропилэнантолактама при одинаковой температуре (рис. 1, а и б) показывает, что эти лактамы полимеризуются почти с одинаковой скоростью (точность определения выхода полимера $\pm 0,5\%$). В равновесном состоянии при 260 — 280° оба лактама практически полностью находятся в виде полимера.

Таким образом, в случае восьмичленных ζ -алкил- ζ -энантолактамов даже введение пропильной группы, полностью предотвращающей полимеризацию семичленного ϵ -капролактама, не приводит к заметному сдвигу равновесия цикл \rightleftharpoons полимер в сторону цикла.

В этой связи следует указать на полученные ранее одной из нас [7] количественные данные, свидетельствующие о большей склонности к полимеризации восьмичлененного ζ -энантолактама по сравнению с семичленным ϵ -капролактамом. При исследовании полимеризации лактамов в разбавленных растворах было установлено, что ζ -энантолактам полимеризуется на 86—87% в условиях, когда ϵ -капролактам не полимеризует-

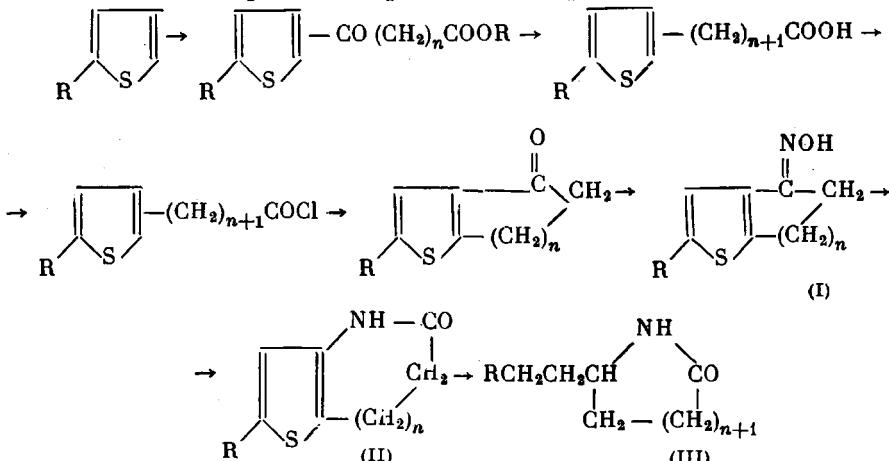


Кинетика полимеризации: а — ζ -этил- ζ -энантолактама; б — ζ -n-пропил- ζ -энантолактама
1 — 220°, 2 — 240°, 3 — 260°

ся вовсе. С этим согласуются и приводимые в настоящей статье данные по изучению полимеризации ζ -алкилзамещенных ζ -энантолактамов.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка лактамов. ζ -Этилэнантолактам и ζ -n-пропилэнантолактам были синтезированы из производных тиофена по следующей схеме:



Бекмановской перегруппировкой оксимов 2',3'-тиофено-1,2-циклогептана-3 (I, R = H, n = 3) и 5'-метил-2',3'-тиофено-1,2-циклогептана-3 (I, R = CH₃, n = 3) были получены лактам δ -(3-аминонитенил-2)-валериановой кислоты (II, R = H, n = 3) и лактам δ -(3-амино-5-метилтиглинил-2)-валериановой кислоты (II, R = CH₃, n = 3). Перегруппировку осуществляли действием бензольсульфохлорида в присутствии пиридина [8]. При взаимодействии полученных лактамов тиофенового ряда (II) со скелетным никелем [9] происходило элиминирование серы и одновременно гидрировались двойные связи тиофенового ядра. Образовавшиеся при этой реакции ζ -этанолактам (III, R = H, n = 3) и ζ -n-пропил- ζ -энантолактам (III, R = CH₃, n = 3) очищали

перегонкой в вакууме, обрабатывали раствором перманганата калия для удаления примесей непредельных веществ, снова перегоняли в вакууме и перекристаллизовали из гептана. Очищенные таким образом ζ -этил- ζ -энантолактам и ζ -n-пропил-энантолактам имели т. пл. 49–50,5° и 23° соответственно.

П о л и м е р и з а ц и я л а к т а м о в . Во всех опытах полимеризации в качестве катализатора применяли воду в количестве 2% от веса лактама. Полимеризацию проводили в конденсированной системе в атмосфере азота в запаянных ампулах при заданной температуре, поддерживаемой с точностью $\pm 1^\circ$.

По мере нагревания лактамов в присутствии 2% воды при 260–280° увеличивается вязкость этих продуктов. После длительного (10–20 час.) нагревания из ζ -этил- ζ -энантолактама и ζ -n-пропил- ζ -энантолактама получают твердые, стеклообразные при комнатной температуре продукты с т. пл. $\sim 170^\circ$, одинаковые по внешнему виду. Эти продукты растворимы в горячем этиловом спирте, при испарении которого они образуют пленки; из расплава этих веществ при температуре выше 175° вытягиваются эластичные волокна. Наблюдаемые факты показывают, что в указанных условиях имеет место полимеризация С-алкилзамещенных лактамов.

Кинетику полимеризации этих лактамов исследовали определением выходов полимера, для чего продукт реакции, представляющий собой вязкую жидкость при небольшой продолжительности нагревания или твердое вещество, в случае завершенности полимеризации более чем на 60%, экстрагировали кипящим эфиром в течение 4 час. при модуле 1 : 50. На достижение равновесного состояния в этих случаях указывает прекращение изменения реакционной системы (постоянство выхода полимера) с увеличением продолжительности нагревания.

Полученные в равновесном состоянии при 260° в присутствии 2% воды С-алкилзамещенные полизантоамиды характеризуются следующими данными:

	ζ -Этил- ζ -энантолактам	ζ -n-Пропил- ζ -энантолактам
Выход полимера после экстракции эфиrom	99,2	99,7
Выход полимера после экстракции водой	97,0	94,0
Т. пл., °C	172–177	165–171
Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле	0,32	0,22

В результате дополнительной полимеризации, имеющей место при нагревании этих продуктов в течение 3 час. при 280° в токе азота, удельная вязкость С-этилполизантоамида повышается до 0,50, а С-пропилполизантоамида — до 0,30. Таким образом, в одних и тех же условиях полимеризации С-этилэнантолактам превращается в полиамид с гораздо более высоким молекулярным весом, чем имеющий больший заместитель С-пропилэнантолактам.

Выводы

1. Исследована гидролитическая полимеризация двух С-алкилзамещенных ζ -энантолактамов — ζ -этил- ζ -энантолактама и ζ -n-пропил- ζ -энантолактама в интервале температур 220–280°.

2. Показано, что скорости полимеризации С-этил- и С-пропилэнантолактама близки между собой. Найдено, что названные лактамы полимеризуются, как и ζ -энантолактам, не содержащий заместителя, практически нацело. В результате полимеризации получаются волокно- и пленкообразующие полиамиды в виде прозрачных стекол.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
7 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6404, 1958.
2. H. Jumoto, K. Iida, N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 249, 1958.
3. H. Jumoto, Scientific Reports of Toyo Rayon Co., 14, № 3, 87, 1959.
4. A. C. Шпитальный, Е. А. Мес, А. Т. Серков, Ж. общ. химии, 22, 1266, 1952.
5. Р. С. Муромова, Диссертация, Москва, 1950.
6. J. Prochaska, Chem. Listy, 41, 42, 1947.
7. А. В. Волохина, Научно-исследовательские труды ВНИИВа, Гизелпром, 1957, стр. 73.

8. Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб. Ж. общ. химии, 31, 1244, 1961.
 9. Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Ж. общ. химии, 31, 315, 1961.
-

**POLYMERIZATION OF C-ETHYL AND C-PROPYL SUBSTITUTED
ENANTHOLACTAMS**

*A. V. Volokhina, B. P. Fabrichnyi, I. F. Shalavina,
Ya. L. Goldfarb*

S u m m a r y

The hydrolytic polymerization of ζ -ethyl- ζ -enantholactam and ζ -n-propyl- ζ -enantholactam has been investigated over the range 220–280°. It has been shown that the polymerization rates of these lactams are close to each other in value. As with unsubstituted- ζ -enantholactam these lactams polymerize practically completely. The reaction affords fiber- and film-forming polyamides.